

**BEST AVAILABLE COPY**

8145-06 CC4 2002002 PCT/US

Page 2 of 2

<<English translation of DE3535272.pdf>>

## BEST AVAILABLE COPY

56. Printed publications taken into account for the examination of patentability:

DE 31 12 496 A1

DE 29 48 235 A1

DE 23 12 816 A1

DE-OS 21 13 769

DE-OS 21 13 714

NL journal: Kunststoff en Rubber No. 9/1984, p. 16-22;

DE journal: Industrie Anzeiger No. 53 dated 04.07.1984, p. 13-17;

Official catalogue of 11th International Exhibition for Suppliers of the Automotive Industry (SITEV 84) from 22. to 25.05.1984, published by SYMALIT AG of Lenzburg, Switzerland;

DE book: "Vliesstoffe" [Nonwovens] by LÜNENSCHLOß, J., and ALBRECHT, W., 1982, p. 149-154;

54. Intermediate article composed of a textile sheetlike construction saturated with a thermoplastic material

Description

The production of intermediate articles composed of fibre-reinforced thermoplastic materials is known. In the process of the DE-OS 23 12 816 OPI document, two glass fibre mats are initially heated and subsequently fed to a pressure zone. At the point where they are brought together, molten thermoplastic material is introduced between the mats and, in the process, penetrates into the mats. It is only in the course of the pressing step, which takes place immediately thereafter, that the mats become fully saturated and the air displaced therefrom. This pressing step takes place between two continuous belts, and the pressing operation and the cooling take place at virtually the same time. An intermediate article fabricated in this way is plane isotropic, i.e. the fibres are randomly distributed and hence the strength properties are the same in all directions. But many formed articles composed of reinforced thermoplastics are preferentially stressed in one direction only, so that an isotropic distribution of fibre is uneconomical in these cases. DE-A 29 48 235 describes an intermediate article produced by saturating glass fibre mats with thermoplastic materials. The glass mats may consist for example of spun filaments, which are laid down side by side and needled. Finished articles from such intermediate articles having a unidirectional orientation of fibre possess sufficient strength in one direction only.

Intermediate articles composed of fibre-reinforced thermoplastics are also known (for example from the official catalogue of SITEV 84, page 3) that comprise unidirectionally aligned glass fibres in addition to the mats featuring a random distribution of fibre. These bundles of fibre, however, are very difficult to saturate, given the high viscosity of the thermoplastics melt.

- 2 -

The invention therefore had for its object to indicate how intermediate articles produced in the process mentioned at the beginning can acquire a preferential reinforcement in one direction while at the same time  
5 ensuring good saturation of the reinforcing material and, when it comes to forming of the intermediate articles, flowing of the fibre-thermoplastic mix in the direction of the preferential orientation of fibre.

10 The invention consists in the use of a combination of unidirectional tapes and random fibre mats, which are needled together and densified by the needling.

The invention accordingly provides an intermediate  
15 article composed of a textile sheetlike construction fully saturated with a thermoplastic material, the textile sheetlike construction being a combination of

- a) one or more unidirectional tapes of glass fibres, and
- 20 b) one or more glass fibre mats featuring random distribution of fibre.

The intermediate article is characterized in that the unidirectional tapes a) and the mats b) are needled  
25 together.

The monograph "Vliesstoffe", Georg Thieme Verlag 1982, page 149, describes the needling of nonwovens to backing materials such as unidirectional tapes for  
30 example to improve the dimensional stability and strength of the nonwovens. But this reference says nothing about improving the flowability of intermediate articles composed of fibreglass-reinforced thermoplastic materials.

35

The needling of the invention gives a textile sheetlike construction which is fully saturated by a thermoplastic melt without the mechanical properties being adversely affected by the partial destruction of the

## BEST AVAILABLE COPY

- 3 -

fibres. It has emerged in addition that the fibre-thermoplastic mixture of the resultant intermediate articles will flow in the direction of the reinforcing fibres when the intermediate articles are subjected to a shaping operation.

Useful textile sheetlike constructions for the invention include unidirectional tapes combined with random fibre mats. The basis weights of these constructions are between 100 and 1200 and preferably between 225 and 900 g/m<sup>2</sup> [sic]. The fibre linear density of the fibre bundles for unidirectional tapes is between 10 and 3600 tex and preferably 20 to 1200 tex.

These textile sheetlike constructions are produced using glass fibres. In the case of fibre tapes, the rigid reinforcing fibres may be held together by softer bonding fibres. It is further possible, as described in DE-OS 33 21 006, for the fibres to be placed on a self-supporting thermoplastic film backing and to be needled thereto. The fibre diameters are between 5 and 30 µm and preferably between 7 to 20 µm. Typically, the fibres have been treated with a size to improve the bonding to the thermoplastic.

The needling of the textile sheetlike constructions is effected in a commercially available needling machine using the customary felting needles. The number of stitches per cm<sup>2</sup> is between 20 and 200 and preferably between 30 to 120. Medium-size felting needles having a gauge number of 17 to 32 are used. The spacing between the barbs is 3 to 6 mm. Needle penetration should be not less than 8 and not more than 20 mm. The forward feed of the textile sheetlike construction during one cycle is advantageously between 3 and 15 mm and preferably between 5 and 10 mm. The needling makes the sheetlike construction rigid in that the fibre bundles can no longer slide about; thus, gaps through which the melt might pass without hindrance are not formed. The

- 4 -

flow resistance offered by the unidirectional tape is made so uniform by the needling that the melt has to pass through the filament bundles and so the individual filaments will inevitably become saturated.

5

The intermediate articles are suitably produced using any thermoplastically processible plastics material, examples being olefin polymers, such as polyethylene or polypropylene; styrene polymers, such as polystyrene or  
10 copolymers of styrene with up to 50% by weight of acrylonitrile,  $\alpha$ -methylstyrene, maleic anhydride, methyl methacrylate, and also rubber-modified styrene polymers, preferably those containing 2% to 25% by weight of a butadiene rubber; chlorous polymers, such  
15 as polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride or chlorinated polyolefins; polyamides, polymethyl methacrylate, polyesters of terephthalic acid and saturated diols, polycarbonate, polysulphone, polyether sulphone, polyether ether ketone, polyurethane and also  
20 mixtures thereof.

These plastics may contain the customary additives, such as fillers, pigments, dyes, antistats, stabilizers, flame retardants or lubricants.

25

The intermediate articles are produced in a manner known per se, for example by the process described in DE-OS 23 12 816. Batch fabrication in a hydraulic press is conceivable. The textile sheetlike constructions  
30 have added to them sufficient thermoplastics melt so as to obtain a fibre content between 20% and 60% by weight and preferably 25% to 50% by weight. The thickness of the intermediate article can vary between 0.5 and 10 mm and preferably 1 to 4 mm, depending on the basis weight  
35 of the needled unidirectional tape.

#### Example

A 300 g/m<sup>2</sup> glass fibre mat composed of continuous

- 5 -

filament fibres has 2400 tex glass fibre rovings placed on it side by side without leaving a gap. This textile sheetlike construction is then led through a needling machine and needled together with 50 stitches per cm<sup>2</sup> to a depth of 16 mm to form a construction having a basis weight of about 1000 g/m<sup>2</sup>.

Two such sheetlike constructions are then sandwiched between three molten layers of polypropylene (from one extruder, via three wide-slot dies) and led into the heating zone of a double belt press and subsequently fixed under pressure by cooling. The intermediate article is 5 mm thick and has a glass content of about 35% by weight.

To produce a formed article, a cut-to-size piece is heated to 230°C in a radiative oven and compressed in a heated pressing mould at 70°C under a specific pressure of 100 bar. The formed article can be demoulded following a pressing time of 25 sec.

#### Claims

1. Intermediate article composed of a textile sheetlike construction fully saturated with a thermoplastic material, the textile sheetlike construction being a combination of
  - a) one or more unidirectional tapes of glass fibres, and
  - b) one or more glass fibre mats featuring random distribution of fibre,characterized in that the unidirectional tapes a) and the mats b) are needled together.
2. Intermediate article according to Claim 1, characterized in that the thermoplastic material is polypropylene.



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 35 35 272.8  
②② Anmeldetag: 3. 10. 85  
②③ Offenlegungstag: 9. 4. 87

**Behördeneigentum**

**DE 3535272 A1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Welz, Martin, 6702 Bad Dürkheim, DE; Wahl,  
Ludwig, 6707 Schifferstadt, DE

⑤④ Verwendung genadelter Gewebe oder Gelege

Für die Herstellung von Halbzeugen aus faserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen werden genadelte Gewebe oder Gelege verwendet, wobei ein oder mehrere dieser textilen Flächen gebildet, gegebenenfalls nach ihrer Erwärmung mit einer Thermoplastschmelze zusammengeführt, in einer Druckzone miteinander verpreßt und abgekühlt werden. Die Gewebe oder Gelege bestehen vorzugsweise aus Glas-, Kohlenstoff- und/oder Kunststoff-Fasern.

**DE 3535272 A1**

1. Verwendung genadelter Gewebe oder Gelege als textile Flächengebilde für die Herstellung von Halbzeugen aus faserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen, wobei ein oder mehrere textile Flächengebilde, welche gegebenenfalls erwärmt sind, und eine Schmelze eines thermoplastischen Kunststoffes zusammengeführt, in einer Druckzone miteinander verpreßt und abgekühlt werden.
2. Textile Flächengebilde für die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Glas-, Kohlenstoff- und/oder Kunststoff-Fasern bestehen.

## Beschreibung

Die Herstellung von Halbzeugen aus faserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen ist bekannt. Bei dem Verfahren gemäß der DE-OS 23 12 816 werden zwei Glasfaserplatten zunächst erwärmt und anschließend einer Druckzone zugeführt. An ihrem Zusammenführungspunkt wird geschmolzenes thermoplastisches Material zwischen die Platten eingebracht, welches dabei in die Platten eindringt. Erst beim unmittelbar anschließenden Verpressen werden die Platten vollständig getränkt und die Luft daraus verdrängt. Dieses Verpressen findet zwischen kontinuierlich arbeitenden Bändern statt, wobei der Preßvorgang und das Abkühlen praktisch gleichzeitig ablaufen. Ein auf diese Weise gefertigtes Halbzeug ist in der Ebene isotrop, d.h. die Fasern sind statistisch verteilt und damit die Festigkeitseigenschaften in allen Richtungen gleich. Zahlreiche Formteile aus verstärkten Thermoplasten werden aber bevorzugt nur in einer Richtung beansprucht, so daß eine isotrope Faserverteilung in diesen Fällen unwirtschaftlich ist.

Weiterhin sind Halbzeuge aus faserverstärkten Thermoplasten bekannt, die zusätzlich zu den Platten mit wirrer Faserverteilung auch in einer Richtung ausgerichtete Glasfasern aufweisen. Diese Faserbündel sind aber, bedingt durch die hohe Viskosität der Thermoplastschmelze, sehr schlecht tränkbar.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, anzugeben, wie im Eingangsverfahren hergestellte Halbzeuge eine bevorzugte Verstärkung in einer Richtung erhalten können, wobei gleichzeitig eine gute Durchtränkung des Verstärkungsmaterials und bei einer Verformung der Halbzeuge ein Fließen des Faser/Thermoplastgemisches auch in Richtung der bevorzugten Faserorientierung gewährleistet sein soll.

Die Erfindung besteht in der Verwendung genadelter Gewebe oder Gelege, vorzugsweise kettverstärkter Glasgewebe, die durch Nadelung verdichtet sind.

Unbehandelte Gewebe können mit Thermoplastschmelze nicht ausreichend gut getränkt werden, da die Schmelze durch die Maschen im Gewebe hindurchfließt, ohne die Faserbündel selbst zu tränken. Dabei ist die Schmelze in der Lage, die an sich kleinen Lücken zwischen Kett- und Schußfäden durch Verschieben der Faserbündel zu erweitern und damit den Durchfluß zu erleichtern — die Faserbündel werden umgangen und nicht getränkt. Durch intensive Nadelung des Gewebes oder Geleges vor dem Tränken wird dagegen ein textiles Flächengebilde erhalten, das von einer Thermoplastschmelze vollkommen getränkt wird, ohne daß sich die mechanischen Eigenschaften, infolge der teilweisen Zerstörung der Fasern nachteilig verändern. Darüber hin-

aus hat es sich gezeigt, daß bei der Formgebung von daraus hergestellten Halbzeugen die Faser/Thermoplast-Mischung auch in Richtung der Verstärkungsfasern fließt.

- 5 Als textile Flächengebilde kommen erfindungsgemäß Gewebe oder Gelege, die z.B. durch Polymerfasern zusammengeknüpft sind, in Betracht. Eine Kombination mit Matten oder Vliesen ist möglich und in manchen Anwendungsfällen vorteilhaft. Die Flächengewichte dieser
- 10 Gebilde liegen zwischen 100 und 1200, vorzugsweise zwischen 225 und 900 g/m<sup>2</sup>. Die Gewebe könnten in Kett- und Schußrichtung unterschiedliche Titer enthalten. Dabei werden kettverstärkte Gewebe bevorzugt, deren Fasern zu 60 bis 95 % in der Kettrichtung orientiert sind. Die Faserfeinheit der Faserbündel für Gewebe und Gelege liegt zwischen 10 und 3600 tex, vorzugsweise 20 bis 1200 tex.

Zur Herstellung dieser textilen Flächengebilde werden Glasfasern bevorzugt eingesetzt, es können aber auch Kohlenstoff-Fasern, Fasern aus aromatischen Polyamiden, Polyamid oder anderen thermoplastischen Fasern oder Kombinationen verschiedener Fasern verwendet werden. Insbesondere bei Fasergelegen werden die steifen Verstärkungsfasern durch weichere Verbindungsfasern zusammengehalten. Weiterhin ist es möglich, die Fasern — wie in der DE-OS 33 21 006 beschrieben — auf eine Thermoplastfolie als Träger abzulegen und mit dieser zu vernadeln. Die Faserdurchmesser liegen zwischen 5 und 30 µm, vorzugsweise zwischen 7 und 20 µm. Üblicherweise sind die Fasern mit einer Schlichte behandelt, die die Haftung zum Thermoplasten verbessert.

Das Nadeln der textilen Flächengebilde erfolgt in einer handelsüblichen Nadelmaschine mit den üblichen Filznadeln. Die Einstichzahl, d.h. die Anzahl der Einstiche pro cm<sup>2</sup> liegt zwischen 20 und 200, vorzugsweise 30 bis 120. Es werden mittelgrobe Filznadeln mit einer "gauge"-Zahl von 17 bis 32 eingesetzt. Der Abstand der Widerhaken beträgt 3 bis 6 mm. Die Einstichtiefe sollte mindestens 8, höchstens 20 mm, betragen. Der Vorschub des textilen Flächengebildes während eines Hubes ist zweckmäßig zwischen 3 und 15 mm, vorzugsweise zwischen 5 und 10 mm, zu wählen. Durch die Nadelung wird das Flächengebilde schubsteif, d.h. die Faserbündel lassen sich nicht mehr verschieben; es entstehen also keine Lücken, durch die die Schmelze ungehindert hindurchtreten kann. Der Durchflußwiderstand des Gewebes bzw. Geleges wird durch das Nadeln so gleichmäßig, daß die Schmelze durch die Fadenbündel dringen muß und so die Einzelfilamente zwangsläufig getränkt werden.

Für die Herstellung der Halbzeuge sind alle thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffe geeignet, beispielsweise Olefinpolymerisate, wie Polyethylen oder Polypropylen; Styrolpolymerisate, wie Polystyrol oder Copolymerisate des Styrols mit bis zu 50 Gew.% Acrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat, sowie kautschukmodifizierte Styrolpolymerisate, vorzugsweise solche, die 2 bis 25 Gew.% eines Butadienkautschuks enthalten; Chlor enthaltende Polymerisate, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder chlorierte Polyolefine; Polyamide, Polymethylmethacrylat, Polyester aus Terephthalsäure und gesättigten Diolen, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherether-Keton, Polyurethan sowie Mischungen dieser Polymerisate.

Diese Kunststoffe können die üblichen Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Stabili-

satoren, Flammenschutzmittel oder Gleitmittel enthalten.

Die Herstellung der Halbzeuge erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in der DE-OS 23 12 816 beschriebenen Verfahren. Eine diskontinuierliche Fertigung in einer hydraulischen Presse ist denkbar. Den textilen Flächengebilden ist dabei so viel Thermoplastschmelze hinzuzufügen, daß ein Fasergehalt zwischen 20 und 60 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.%, erreicht wird. Die Halbzeugdicke kann je nach Flächengewicht des genadelten Gewebes oder Geleges zwischen 0,5 und 10 mm, vorzugsweise 1 bis 4 mm betragen.

#### Beispiel 1

Glasgewebe mit einem Flächengewicht von ca. 560 g/m<sup>2</sup> wird in einer Nadelmaschine bei einer Geschwindigkeit von 2,8 m/min mit 80 Einstichen pro cm<sup>2</sup> bei einer Einstichtiefe von 14 mm genadelt. Zwei dieser Gewebe werden dann zwischen drei Schmelzeschichten aus Polypropylen, die aus einem Extruder über drei Breitschlitzdüsen verteilt werden, geführt, in der Heizzone einer Doppelbandpresse getränkt und anschließend unter Druck durch Abkühlung fixiert. Das Halbzeug ist 2,7 mm dick und hat einen Glasgehalt von ca. 35 Gew.%. 15 20 25

Zur Herstellung eines Formteiles wird ein Zuschnitt in einem Strahlungssofen bis auf eine Temperatur von 230°C erwärmt und in der auf 70°C temperierten Preßform unter einem spezifischen Druck von 100 bar verpreßt. Nach 25 sec Preßzeit kann das Formteil entformt werden. 30

#### Beispiel 2

Auf eine Glasfasermatte aus Endlosfasern mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup> werden Glasfaserrovings mit einer Feinheit von 2400 tex nebeneinander lückenlos aufgelegt. Dieses textile Flächengebilde wird dann durch eine Nadelmaschine geführt und mit einer Einstichzahl von 50 pro cm<sup>2</sup> bei einer Einstichtiefe von 16 mm zusammengenadelt. Es entsteht ein Gebilde mit einem Flächengewicht von ca. 1000 g/m<sup>2</sup>. 35 40

Die Weiterverarbeitung zu einem Halbzeug erfolgt wie im Beispiel 1. Die Halbzeugdicke beträgt 5 mm bei einem Faseranteil von ca. 35 Gew.%. 45

50

55

60

65